

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 064 429
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: 19.06.85

(51) Int. Cl.⁴: **B 01 J 37/20, C 10 G 49/04**

(21) Numéro de dépôt: **82400597.9**

(22) Date de dépôt: **31.03.82**

(54) **Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée en présence d'un catalyseur soumis à une présulfuration.**

(30) Priorité: **09.04.81 FR 8107327**

(48) Date de publication de la demande:
10.11.82 Bulletin 82/45

(45) Mention de la délivrance du brevet:
19.06.85 Bulletin 85/25

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL

(58) Documents cités:
**DE-B-1 260 443
FR-A-2 364 689
GB-A-1 309 457
GB-A-1 518 914
US-A-3 016 347
US-A-3 915 894
US-A-4 176 087**

(78) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeur: **Jacquín, Yves**
36, rue des Fontaines
F-92310 Sèvres (FR)
Inventeur: **Franck, Jean-Pierre**
24, Avenue Ivan Tourqueneff
F-78380 Bougival (FR)
Inventeur: **Goubin, Gilbert**
7, Impasse des Charentais
F-95100 Argenteuil (FR)
Inventeur: **Eichenberger, André**
15, rue Claude Cernay
F-78870 Bailly (FR)

EP 0 064 429 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

Description

Les catalyseurs d'hydrotraitement à base de cobalt et-ou molybdène sont largement utilisés dans l'industrie du raffinage. Ces catalyseurs sont commercialisés et chargés dans les réacteurs sous forme d'oxydes alors que leur forme activée et stable est la forme sulfurée. La procédure de mise en marche des unités qui les utilisent comporte une phase de présulfuration. Cette opération bien connue de l'homme de l'art peut être réalisée en utilisant au choix, par exemple, comme agent de sulfuration, un mélange hydrogène — hydrogène sulfuré, une molécule sulfurée telle que le sulfure de carbone, des mercaptans ou des disulfures ou même les composés sulfurés contenus dans la charge elle-même.

On a maintenant découvert que d'une manière surprenante, l'activité et la stabilité des catalyseurs nickel-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-molybdène et cobalt-tungstène dépendent étroitement de la nature du composé utilisé pour la sulfuration et de la procédure utilisée pour effectuer cette dite sulfuration.

Par activité, on entend la performance du catalyseur durant les premières heures de son fonctionnement en présence de la charge à traiter dans les conditions de fonctionnement de l'installation qui l'utilise. Par stabilité, on entend l'évolution de l'activité du catalyseur au cours du temps.

Par charge, on désigne la fraction d'hydrocarbures qui est normalement envoyée dans le réacteur catalytique pour y être transformée. Ainsi, on a constaté que l'activité du catalyseur pour l'hydrodésulfuration était particulièrement améliorée par une sulfuration préalable des catalyseurs Co-Mo, Co-W, Ni-Mo et Ni-W suivant une méthode conforme à l'invention.

On a constaté que les résultats les plus satisfaisants quant à l'activité et la stabilité des catalyseurs nommés ci-dessus sont obtenus en procédant à une sulfuration en présence d'une charge hydrocarbonée, dite de sulfuration, contenant au moins une fraction aromatique et au moins un composé sulfuré. Les composés sulfurés sont ceux présents dans la charge hydrocarbonée, dite charge de sulfuration, ou bien sont ceux ajoutés à ceux éventuellement présents naturellement. Les composés sulfurés ainsi présents sont en particulier, le sulfure de carbone, les mercaptans, les composés thiophéniques, les sulfures et les disulfures, composés considérés purs ou en mélange comme par exemple la fraction riche en mercaptans et sulfures extraite au cours de l'adoucissement des essences par un procédé du type Merox et/ou Merox extractif ou des mélanges des composés précédents. Le diméthylsulfure donne des résultats particulièrement intéressants. L'hydrogène sulfuré peut même être utilisé à condition qu'il soit utilisé en présence d'hydrocarbures contenant des fractions aromatiques.

On a constaté que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la sulfuration est réalisée dans des conditions telles que, pour la ou les étapes se déroulant au-dessus de 250°C environ, et également donc au-dessus de 300°C, pendant une fraction au moins du temps de l'opération, la charge dite de sulfuration soit au moins partiellement à l'état liquide sur le catalyseur et ruisselle sur ce catalyseur dans les conditions de la sulfuration.

Ladite charge de sulfuration contient impérativement une proportion pondérale d'hydrocarbures aromatiques ou de composés aromatiques d'au moins 5% et de préférence comprise entre 5 et 20% et impérativement ne doit contenir ni composés dioléfiniques ni composés oléfiniques.

D'une façon générale, la méthode de sulfuration selon l'invention consiste à opérer comme il suit: le ou les catalyseurs étant disposés dans le réacteur, (dans lequel s'effectuera ultérieurement la réaction d'hydrodésulfuration sous forme, par exemple d'un lit fixe ou de plusieurs lits de différents catalyseurs), on injecte dans le réacteur, la charge de sulfuration définie ci-dessus (mélange charge hydrocarbonée et composé sulfuré ou mélange d'hydrogène sulfuré dilué dans l'hydrogène) à une température initiale T sensiblement comprise entre la température ordinaire (20°C) et 180°C et on élève progressivement la température d'entrée du réacteur à une température choisie supérieure à 250°C, mais inférieure à 300°C (ou mieux 290°C) et l'on maintient alors, dans un premier stade, la température dans cet intervalle 250—300°C (ou 250—290°C) pendant un temps suffisant pour injecter dans l'unité une quantité de soufre comprise entre 0,2 et 2 fois la quantité de soufre correspondant à la transformation complète des oxydes que renferme le catalyseur en sulfures (0,2 à 2 fois la valeur QS/R). Une méthode consisterait par exemple à choisir une température égale à T' au moins égale à la température que l'on adoptera ensuite pour réaliser la réaction d'hydrodésulfuration (et par exemple voisine de 280°C environ) et à maintenir cette température T' sensiblement constante (palier de température) jusqu'à la fin de l'injection de la quantité nécessaire de soufre.

Ce premier stade étant effectué, on élève alors progressivement la température d'entrée du réacteur à une température comprise entre 300 et 340°C et supérieure également d'au moins 30 à 50°C à la température maximum précédemment utilisée et on maintient dans un deuxième stade la température dans le nouvel intervalle ainsi défini pendant par exemple au moins deux heures, en poursuivant l'injection dans le réacteur de la charge dite de sulfuration c'est-à-dire du mélange charge hydrocarbonée — composé sulfuré de façon à ce que, la quantité de soufre injectée soit comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R.

Une méthode consisterait à élever (après le premier stade) progressivement la température d'entrée du réacteur à une température T'' supérieure à 300°C et supérieure de 30 à 50°C à la température T' utilisée de façon préférée dans un premier palier de température et à procéder à un second palier de température pendant par exemple au moins deux heures pour injecter la quantité désirée de soufre. Eventuellement, lorsqu'on procède par la méthode ci-dessus décrite des deux paliers, on pourrait encore élever à nouveau

la température de 20 à 40°C par rapport à la température du deuxième palier et maintenir ce troisième palier à une température T''' pendant encore au moins trois heures de façon à injecter pendant ce troisième palier une quantité de soufre comprise entre 0,1 à 3 fois la valeur QS/R.

D'une manière préférée, une partie de ladite charge de sulfuration est envoyée sur le lit de catalyseur (lit généralement fixe) à une température comprise entre environ 20 et 180°C. Puis on augmente progressivement la température d'introduction de la charge en procédant à des paliers de température ainsi que l'on expliquera ci-dessous plus en détails.

Lors de la sulfuration, le catalyseur dans lequel les métaux sont à l'état d'oxydes, se sulfure. La quantité de soufre fixée varie d'un catalyseur à l'autre suivant sa procédure de fabrication et la quantité et la teneur en oxydes déposés sur le support. Il est possible, à partir de la composition pondérale d'un catalyseur de calculer la quantité de soufre qui, au maximum, sera fixée par ce catalyseur. "La quantité de soufre stoechiométrique" pouvant être fixée par un catalyseur d'hydroraffinage sera par définition la quantité de soufre nécessaire pour la sulfuration complète du molybdène sous forme de MoS_2 , du cobalt sous forme de Co_3O_8 , du nickel sous forme de NiS et du tungstène sous forme de WS_2 . Cette valeur est exprimée en kg de soufre par kg de catalyseur dans lequel les métaux sont sous forme oxyde.

La "quantité de soufre nécessaire pour la sulfuration du catalyseur contenu dans le réacteur" est désignée par la valeur QS/R. Elle est obtenue en multipliant la quantité de catalyseur du réacteur par la quantité de soufre stoechiométrique relative au catalyseur.

La méthode de sulfuration conforme à la présente invention est réalisée par injection dans le réacteur de la charge dite de sulfuration. Dans le cas où on utilise l'hydrogène sulfuré, celui-ci est introduit de préférence dans le circuit du gaz hydrogène utilisé pour l'hydrodésulfuration proprement dite. La quantité d'agent sulfurant ajoutée à la charge est calculée de manière à ce que, après vaporisation de la fraction de la charge susceptible de se vaporiser et dilution par le gaz circulant dans l'unité, la teneur en soufre issu des agents de sulfuration ajoutés et supposés complètement transformés en hydrogène sulfuré, soit comprise entre 0,1 et 10% volume du gaz. D'une manière préférée cette quantité sera telle que la teneur en hydrogène sulfuré décrite plus haut soit comprise entre 0,5 et 1,5%.

La "charge de sulfuration" est introduite dans l'unité dès que celle-ci est à une température suffisante pour que la dite charge puisse y circuler sous forme liquide. A titre indicatif, pour la plupart des charges, cette température est comprise entre environ 20 et 180°C.

Le débit de la charge de sulfuration introduite dans le réacteur est calculé par rapport au volume du catalyseur chargé dans le réacteur. Le débit de liquide exprimé en volume par heure est comprise entre 0,25 et 10 fois le volume de catalyseur. La valeur la plus courante est comprise entre le quart et le double du volume de liquide introduit dans le réacteur dans les conditions de marches normales.

Entre les paliers, on augmente la température par les moyens connus de l'homme de l'art à un rythme compatible avec la bonne tenue mécanique et l'élimination des contraintes engendrées par la dilatation es différentes parties de l'installation. A titre indicatif, la température est généralement élevée à un rythme de 10 à 25°C par heure.

Quand l'entrée du réacteur catalytique a atteint 250°C environ, on commence à comptabiliser la quantité de soufre injectée dans le réacteur. La teneur en soufre qui est prise en considération pour ce calcul correspond à l'analyse du soufre total contenu dans la charge de sulfuration. Dans le cadre de l'invention, la quantité de soufre introduite entre la température de 250°C et la fin de la période de sulfuration correspond à une valeur comprise entre 0,5 à 10 fois la valeur QS/R définie précédemment. Par fin de la sulfuration, on entend le moment où l'installation fonctionne aux conditions normales habituelles pour procéder à la transformation attendue de la charge, c'est-à-dire ici à une hydrodésulfuration et/ou une élimination des composés hétéro atomiques N—O et/ou une hydrogénation.

La portée de l'invention n'est pas limitée à un programme particulier de montée en température; toutefois, dans l forme préférée de l'invention, lorsque la température de la charge de sulfuration à l'entrée du réacteur atteint 280°C environ, (température T'), on maintient cette température pendant une période telle que l'on injecte dans l'unité 0,2 à 2 fois QS/R. Puis on augmente la température jusqu'à 320°C environ (T'') et on injecte à cette température, mesurée à l'entrée du réacteur, une quantité de charge telle que la quantité de soufre injectée à 320°C soit égale à 0,1 à 3 fois QS/R. Eventuellement, on réalise un troisième palier en montant la température à 350°C environ par exemple, et lorsque l'on atteint cette température (T''') à l'entrée du réacteur, on la maintient comme précédemment et l'on injecte à cette température une quantité de soufre égale à 0,1 à 3 fois QS/R. La durée du palier à 350°C est avantageusement d'au moins 3 heures.

Ensuite, après le ou les paliers effectués, on peut arrêter l'addition d'agent de sulfuration et amener progressivement l'unité dans les conditions de fonctionnement (température, débit, nature de la charge à hydrotraiter) connues de l'homme de l'art.

Si la température normale, exigée pour la désulfuration, est inférieure à 350°C, on diminuera en conséquence la température, pour obtenir le fonctionnement normal de l'installation.

La sulfuration des catalyseurs suivant la méthode de l'invention se traduit par une amélioration de la performance des catalyseurs notamment pour les réactions d'hydrogénation des composés aromatiques ou des composés oléfiniques et également pour l'hydrodésulfuration et l'hydrogénolyse des composés azotés et oxygénés. L'amélioration observée porte sur l'augmentation, toutes choses égales par ailleurs, de la performance (% converti) et de la stabilité de cette performance au cours de la durée de fonctionnement.

La performance en HDS est définie par exemple, par $X = S_o - S/S_o$ (S_o : teneur en soufre à l'entrée; S: teneur en soufre dans le liquide en sortie d'unité).

Lorsque l'on se propose d'hydrotraiter une charge au moyen d'un catalyseur qui a été sulfuré conformément à la présente invention, en vue d'hydrogéner les composés aromatiques de cette charge et/ou d'abaisser la teneur en soufre ou en composés sulfurés de cette charge, il est parfois avantageux, (à condition toutefois que cette charge à traiter ne renferme ni composés dioléfiniques, ni composés oléfiniques, car dans l'installation, en raison d'une vaporisation partielle de la charge, les traces d'oléfiniques ou de dioléfiniques provoqueraient des réactions parasites (polymérisation) qui à la longue seront néfastes pour l'installation) d'utiliser la charge à traiter comme charge de sulfuration en lui incorporant éventuellement au moins un composé sulfurant. L'hydrogène nécessaire à l'hydrotraitement peut éventuellement être introduit en même temps que la charge à un débit et dans les conditions de pression qui sont utilisées dans la marche normale de l'installation (hydrotraitement). Généralement pour l'installation, le débit d'hydrogène exprimé en litres par litre de charge est compris entre 10 et 2000 litres par litre. La pression totale dans l'unité est comprise entre 3 et 200 bars.

On notera qu'en ce qui concerne le procédé d'hydrotraitement d'une charge dont on désire à la fois abaisser la teneur en soufre et hydrogéner les composés aromatiques, la procédure de sulfuration conforme à la présente invention, permet d'améliorer l'activité du catalyseur dans l'hydrogénation des aromatiques, cette conjonction d'améliorations se traduisant en outre par un facteur favorable supplémentaire qui est l'élimination plus facile des composés azotés et oxygénés que peut contenir la charge à hydrotraiter.

Les exemples suivants sont indiqués à titre d'illustration de l'invention.

Exemple 1

On prépare une série de catalyseurs à base de molybdène et de tungstène associés à du cobalt et du nickel.

Sur une alumine de transition de type γ ayant 200 m²/g de surface et un volume poreux de 67 cm³/100 g de volume poreux, on dépose par imprégnation, dite à sec, un oxyde de molybdène ou de tungstène, on sèche et on calcine à 300°C puis on dépose de la même manière le sel de nickel et/ou de cobalt. Les produits obtenus sont séchés et calcinés pendant 1 heure à 500°C dans un courant d'air. Ce sont les catalyseurs A, B, C, D du tableau I qui indique les teneurs en métaux de ces catalyseurs.

Sur un support de type silice alumine à acidité moyenne contenant 25% de silice et 75% d'alumine principalement ayant une surface de 250 m²/g et un volume poreux de 75 cm³/100 g, on dépose par imprégnation, dite à sec, un oxyde de molybdène, on sèche à 250°C puis on dépose de la même manière un sel de nickel. Le produit obtenu est séché et calciné pendant 1 heure à 500°C dans un courant d'air. C'est le catalyseur E du tableau I.

Sur un support d'alumine de type γ de surface 350 m²/g ayant un volume poreux de 60 cm³/100 g, on réalise une imprégnation à sec correspondant au dépôt de 3% d'oxyde de nickel. On sèche et on calcine 1 heure à 850°C. Le produit obtenu a une surface de 160 m²/g et un volume poreux de 57 cm³/100 g.

On réalise alors suivant les techniques déjà décrites pour les catalyseurs A à E, un catalyseur dont l'analyse est indiquée dans le tableau I, c'est le catalyseur F.

TABLEAU I

DESIGNATION	COMPOSITION						Quantité de soufre stoechiométrique en kg/kg
	NiO % poids	CoO % poids	MoO ₃ % poids	WO ₃ % poids	Al ₂ O ₃ % poids	SiO ₂ % poids	
A	3		14		83	n-s	0,075
B	3			24	73	n-s	0,079
C	2,5	0,5	14		83	n-s	0,074
D		3	14		83	n-s	0,074
E	8		16		57	19	0,105
F	6		6		88	n-s	0,052

n-s = teneur non significative par exemple inférieure à 3% poids.

0 064 429

Exemple 2 (comparatif)

On se propose d'hydrogéner les hydrocarbures aromatiques d'une coupe hydrocarbonée.

Dans cet exemple, on commence par présulfurer le catalyseur par paliers, conformément à la présente invention. Toutefois, au lieu d'utiliser une charge de sulfuration à base d'une coupe hydrocarbonée, on utilise comme agent de sulfuration un mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène.

On opère successivement en présence des catalyseurs A, B, C, D et E. On dispose 50 cm³ de catalyseur dans un réacteur et on injecte dans le réacteur, à la pression que l'on adoptera (60 bars) pour la réaction proprement dite d'hydrogénation des composés aromatiques, un débit de 27,5 l/h d'un mélange à 3% volume d'hydrogène sulfuré dans de l'hydrogène. Les conditions opératoires de sulfuration sont indiquées dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

15	Pression totale : 60 bars
	Débit : 27,5 litres par heure (mesuré dans les conditions TPN)
20	Injection initiale du mélange H ₂ + H ₂ S à 20°C (température ambiante)
	Montée de température : 25°C/heure
25	Durée du palier à 280°C : 1 heure; (quantité de soufre engagé : 1,1g à l'issue de ce palier)
	Durée du palier à 320°C : 2 heures; quantité de soufre engagé : 2,2g
	Durée du palier à 350°C : 3 heures; quantité de soufre engagé : 3,3g
30	Durée des montées de température entre 250°C : 4 heures; quantité de soufre engagé : 4,4g
35	Quantité totale de soufre engagé : 11 g

Après cette présulfuration, on procède à la réaction d'hydrogénation des composés aromatiques sur une charge contenant:

- toluène: 20% poids
- cyclohexane: 79,5% poids
- thiophène: 0,5% poids

Les conditions d'essais sont les suivantes:

- température: 350°C
- P = 60 bars
- débit d'hydrogène: 350 l/litre de charge
- VVH = 2 (100 cm³ par heure de charge liquide pour 50 cm³ de catalyseur).

(La charge est injectée dans le réacteur à 250°C puis la température est ensuite ajustée à 350°C). Après 3 heures de fonctionnement à 350°C, on purge l'unité et on commence des prélèvements réguliers à fin d'analyse.

Le résultat de l'essai est exprimé par la conversion du toluène définie ainsi:

$$x_{\text{toluène}} = 1 - \frac{\% \text{ toluène sortie unité}}{\% \text{ toluène entrée unité}}$$

Les analyses de la charge et du produit sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats suivants portés dans le tableau III.

TABLEAU III

5	CATALYSEURS		CONVERSION DU TOLUENE EN % APRES UN FONCTIONNEMENT CONTINU DURANT:						QUANTITE DE SOUFRE INJECTE DURANT LA SULFURATION
	NATURE	QS/R	3h	6h	12h	24h	48h	72h	
10	A (NiMo/Al ₂ O ₃)	2,62	70	67	61	56	55	55	11g (QSR × 4,2)
	B (NiW/Al ₂ O ₃)	3,16	82	80	75	72	70	71	11g (QSR × 3,5)
15	C (NiCoMo/Al ₂ O ₃)	2,62	66	63,5	58,2	53,7	53	53	11g (QSR × 4,2)
	D (CoMo/Al ₂ O ₃)	2,53	38	40	41	40,5	40	41	11g (QSR × 4,2)
20	E (NiMo/Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	3,67	40	37	33	32	31	31	11g (QSR × 3)

On note pour les catalyseurs A, B, C, E une période de désactivation lente puis une stabilisation du catalyseur.

Exemple 3 (comparatif)

On répète l'exemple 2; toutefois la sulfuration est effectuée sans effectuer de paliers: au cours de la sulfuration, on introduit une quantité totale de 11 g soufre sur le catalyseur entre 250 et 350°C. On effectue une montée régulière de la température à raison de 20°C/h. L'injection du mélange hydrogène-hydrogène sulfuré à 3% volume d'hydrogène sulfuré est commencée à 20°C et poursuivie jusqu'à ce que l'on atteigne 350°C; on continue alors l'injection à 350°C pendant 5 heures de manière à avoir introduit dans le réacteur à partir de la même charge de sulfuration, la même quantité de soufre entre 250 et 350°C, que dans l'exemple 2. La différence de procédure porte essentiellement sur la suppression des paliers à 280°C et 320°C, la température étant montée progressivement jusqu'à 350°C.

Les tests d'hydrogénation de la charge hydrocarbonée conduisent très sensiblement aux mêmes résultats que ceux obtenus dans l'exemple 2. Ceci démontre que la technique des paliers n'apporte rien lorsque l'agent de sulfuration est un simple mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène.

Exemple 4 (comparatif)

On se propose de répéter l'hydrogénation des composés aromatiques d'une coupe hydrocarbonée en effectuant au préalable une sulfuration du catalyseur, à l'aide d'une charge de sulfuration ayant la composition suivante:

— toluène: 20% poids

— diméthyl disulfure: 2% poids (CH₃-S-S-CH₃)

— cyclohexane: 78% poids

On injecte initialement la charge dans le réacteur à 100°C avec un débit de 2 (VVH), soit 100 cm³/heure pour les 50 cm³ de catalyseur présents dans le réacteur. La pression totale est de 60 bars. De l'hydrogène est également introduit avec un débit de 350 l/litre de charge de sulfuration. On élève progressivement la température de 20°C par heure jusqu'à 350°C de façon à introduire une quantité totale de 11 g de soufre sur le catalyseur entre 250°C et la fin de la sulfuration. Les tests d'hydrogénation de la charge hydrocarbonée conduisent encore très sensiblement aux mêmes résultats que ceux obtenus dans l'exemple 2.

Exemple 5

On sulfure les catalyseurs A, B, C, D et E à l'aide de la même charge de sulfuration utilisée dans l'exemple 4. On injecte la charge dans le réacteur à 100°C:

— débit VVH = 2 (soit 100 cm³/heure pour 50 cm³ de catalyseur)

— pression totale: 60 bars, débit d'hydrogène: 350 l/litre de charge

La méthode de sulfuration apparaît dans le tableau IV.

0 064 429

TABEAU IV

5	PROCEDURE: Injection à 100°C Montée de température à 25°C/h	QUANTITE DE S INJECTE DANS LE REACTEUR EN g.	QUANTITE PAR RAPPORT AU QS/R POR 50 cm ³ DE CATA DE dRT = 0,7 ET FIXANT STOECHIOMETRIQUEMENT 0,075 kgS/kg CATA
10	A l'issue du Palier de 1 heure à 280°C	1,1	0,42
15	Palier de 2 heures à 320°C	2,2	0,84
15	Palier de 3 heures à 350°C	3,3	1,25
20	Montées de températures inter- médiaires depuis 250° jusqu'à 350°C (4 heures)	4,4	1,67
25	Quantité totale de S injecté	11	4,2 × QS/R pour 1 QS/R moyen de 0,075

La dRT désigne la densité de remplissage dans le réacteur.

30. Après la sulfuration des catalyseurs, on procède comme dans les autres exemples à l'hydrogénation de la charge hydrocarbonée en injectant la dite charge à la place de la charge de sulfuration. On opère toujours dans les conditions opératoires indiquées à l'exemple 2. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau V.

35 TABEAU V

40	CATALYSEURS	CONVERSION DU TOLUENE EN % APRES UN FONCTIONNEMENT CONTINU PENDANT:					
	Nature	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h
45	A : NiMo/Al ₂ O ₃	74	70	66	63	61	61
	B : NiW/Al ₂ O ₃	88	85	81	77	73	73
	C : NiCoMo/Al ₂ O ₃	70	66	60	57	56	56
50	D : CoMo/Al ₂ O ₃	40	42	43	42	43	43
55	E : NiMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	43	40	37	36	36	36

On constate une stabilisation sensiblement plus rapide que dans l'exemple 2 et des valeurs stabilisées plus élevées particulièrement pour les catalyseurs A (NiMo/Al₂O₃), B (NiW/Al₂O₃), C (NiCoMo/Al₂O₃), E (NiMo/SiO₂Al₂O₃), très convenables pour le catalyseur D (CoMo/Al₂O₃).

60

Exemple 6

Dans cet exemple, on se propose d'hydrogéner les oléfines contenues dans une charge hydrocarbonée et de désulfurer celle-ci.

On effectue dans cet exemple, 3 procédures de sulfuration des catalyseurs utilisés: la première
65 procédure P₁ est celle décrite dans l'exemple 2 (non conforme à l'invention). La deuxième procédure P₂ est

0 064 429

celle décrite dans l'exemple 5 (conforme à l'invention). La troisième procédure P₃ est celle décrite dans l'exemple 5 mais réalisée en utilisant à titre de charge de sulfuration une charge dont la composition pondérale est indiquée ci-dessous et qui ne convient pas parce qu'elle renferme des hydrocarbures oléfiniques.

- 5 — toluène: 20%
- cyclohexane: 68%
- cyclohexène: 10%
- diméthylsulfure: 2%

Après chacune des 3 sulfurations, on réalise un test catalytique dans lequel on utilise une essence de coking déjà stabilisée par hydrogénation sélective des dioléfinés et de caractéristiques suivantes:

- 10 — S = 5000 ppm
- MAV = 4
(indice d'anhydride maléïque).
- indice de brôme = 40

15 Les conditions opératoires sont les suivantes:

- T = 320°C
- P = 30 bars
- VVH = 4
- H₂/HC = 600 l/l

20 Les résultats obtenus après stabilisation de l'unité sont indiqués dans le tableau VI.

On utilise dans les différents tests soit un lit fixe d'un catalyseur unique, soit 2 lits fixes superposés de 2 catalyseurs distincts; dans ce cas, le lit supérieur est constitué du catalyseur indiqué dans la colonne de gauche du tableau VI, à gauche de cette colonne et le lit inférieur est constitué du catalyseur indiqué à droite de cette même colonne. La charge traverse d'abord le lit supérieur puis le lit inférieur.

TABLEAU VI

30	ESSAI N°	SYSTEME CATALYTIQUE UTILISE NATURE ET VOLUME DU CATALYSEUR CHARGE	PROCEDURE DE SULFURATION	RESULTATS DES ESSAIS				
Ap. 48h de marche- en continu				Ap. 120h de marche en continue		Remarques		
S ppm				IBr g/ 100g	S ppm		IBr g/ 100g	
40	1	F + A 10 cm ³ 40 cm ³	P ₁	10	2	12	3	
45	2	F + A 10 cm ³ 40 cm ³	P ₂	4	1	5	1	
50	3	F + A 10 cm ³ 40 cm ³	P ₃	1000	10	1000	10	début de bouchage ap. 90h
55	4	A 50 cm ³	P ₃	2500	10			bouchage ap. 48h
60	5	A 50 cm ³	P ₂	12	4	20	6	

En comparant les essais 1 et 2, on note que la sulfuration effectuée selon la procédure P₁ (essai N° 1) ne permet pas d'obtenir des résultats aussi bons que ceux obtenus dans l'essai N° 2 (procédure de sulfuration

0 064 429

P₂). En comparant les essais N° 2 et N° 3, on note que la présence d'une quantité relativement faible d'un deuxième lit catalytique en tête du réacteur, empêche la désactivation du catalyseur du lit inférieur. On note le même effet en comparant les essais N° 3 et N° 4, essais qui de toute façon ne donnent pas de résultats satisfaisants en raison de la présence d'hydrocarbures insaturés dans la charge de sulfuration (procédure P₃).

Exemple 7

On se propose de réaliser l'hydrodésulfuration et l'hydrodésazotation d'un gas-oil sous vide. On utilise une charge gas-oil sous vide soutiré de la distillation du brut "Arabe léger". Ses caractéristiques sont les suivantes:

	distillation ASTM	% distillé en poids	température °C
15	S = 2,3% poids	5	391
	N = 0,064%	50	420
20	d = 0,908	95	468

Viscosité à 40°C: 37,8 cSt
($37,8 \times 10^{-6}$ m²/s)

25 Cette charge est traitée soit en présence de 80 cm³ de catalyseur D (CoMo/Al₂O₃), soit en présence de 80 cm³ de catalyseur A. L'un ou l'autre de ces catalyseurs sont sulfurés de différentes façons. Pour mettre en évidence l'influence bénéfique de la présence d'aromatiques dans la charge de sulfuration, on effectue notamment une sulfuration P₄ effectuée comme la procédure P₂ mais en utilisant comme charge de sulfuration (non conforme à l'invention) le mélange constitué en poids de:

- heptane: 90%
- cyclohexane: 8%
- diméthylsulfure: 2%

30 En outre, pour démontrer les possibilités de sulfuration des catalyseurs au moyen d'une charge de sulfuration du type de la charge proprement dite à traiter, éventuellement additionnée d'une composé sulfuré, on effectue 3 autres types de sulfuration (procédures P₅, P₆, P₇) effectuées comme pour la procédure P₂ en présence des charges de sulfuration suivantes:

40	P ₅	Gas-oil densité à 20°C = 0,864	additionné de 2% poids de diméthylsulfure
		Coupe TBP (250—370°C) Teneur en soufre = 1% poids	
45	P ₆	Même coupe de gas oil	additionné de 3% poids de diméthylsulfure
50	P ₇	Même coupe de gas oil	additionné de 2% en poids de disulfure de carbone (CS ₂)

On utilise pour ces procédures P₅, P₆ et P₇ de sulfuration, un gas-oil léger pour pouvoir sans difficulté l'injecter à froid dans le réacteur. Le gas-oil sous vide a un point de congélation qui rend cette opération mal commode, quoique ce soit possible.

Les résultats des tests réalisés sont indiqués ci-après dans le tableau VII.

Dans ces essais, la teneur en azote est mesurée par microcoulométrie. Il semble que cette méthode donne des résultats erronés et les valeurs indiquées pour l'HDN sont à considérer de manière relative. Un meilleur taux d'HDN signifiant une meilleure activité du catalyseur, la valeur absolue de la conversion est probablement très inférieure à la réalité.

0 064 429

TABLEAU VII

<p>CONDITIONS OPERATOIRES : P totale = 40 bars $H_2/HC = 350 \text{ l/l}$ Température = 380°C VVH = 2</p>					
NATURE DU CATALYSEUR	PROCEDURE DE SULFURATION	RESULTATS OBTENUS EN FONCTIONNEMENT CONTINU			
		Après 40 h		Après 120 h	
		HDS %	HDN %	HDS %	HDN %
D (CoMo/Al ₂ O ₃)	P ₁	92,3	9,6	92,4	10,0
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₁	88,0	15	88,0	14,0
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₂	91,4	21	91	20,5
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₄	87	13		
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₅	91,9	23	91,8	23
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₆	91,3	21	91,2	21
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₇	89,0	19	89	18,5

On constate une très nette amélioration des conversions quand on sulfure le catalyseur A (Ni-Mo) suivant les méthodes de l'invention P₂, P₅, P₆ ou P₇. Les performances du catalyseur A (Ni-Mo) deviennent comparables à celles du CoMo généralement préféré en HDS. Mais l'absence d'aromatiques dans la charge de sulfuration (procédure P₄) diminue nettement l'efficacité de l'opération.

Exemple 8

On réalise 2 essais d'hydrogénation d'une charge renfermant des paraffines en utilisant le catalyseur A (NiMo/Al₂O₃) et les procédures de sulfuration P₁ et P₅, c'est-à-dire les procédures faisant intervenir soit un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré soit un gas-oil de distillation directe additionné de diméthyl-disulfure (à 2% poids).

Les conditions de fonctionnement de l'unité sont:

- P = 80 bars
- VVH = 1,5
- T = 300°C
- H₂HC = 200 en litre d'hydrogène par litre de charge.

Les caractéristiques de la charge et des produits obtenus sont indiquées ci-après dans le tableau VIII:

0 064 429

TABLEAU VIII

	CHARGE	SULFURATION H ₂ + H ₂ S SELON P ₁	SULFURATION SELON P ₅ GAS-OIL + DMDS
Point de fusion °F	126	126	126
Pénétration à 77°F	15	16	16
Viscosité à 210°F	3,55	3,40	3,40
Teneur en huile ASTM 721	0,4	0,4	0,4
Couleur ASTM (D 1500)	0,5		
Couleur Saybolt ASTM 156		+25	> +30
Teneur en S ppm	230	6	< 5
Matériaux carbonisables Codex spec <4	>16	1	<1

On observe une amélioration sur les qualités les plus difficiles à obtenir (couleur et matières carbonisables) quand on utilise la méthode de sulfuration suivant l'invention.

Exemple 9

On utilise le catalyseur B (NiW/Al₂O₃) qui est sulfuré suivant les 2 procédures P₁ et P₅. On se propose d'hydrogéner un kérosène: les conditions opératoires sont les suivantes:

- VVH = 1,25
- recyclage d'hydrogène = 300 l/l
- température = 350°C
- pression partielle d'hydrogène = 35 bars

Les caractéristiques de la charge et des produits sont les suivants:

	CHARGE	CATA SULFURE SELON P ₁	CATA SULFURE SELON P ₅
10%	77	76	76
Distillation ASTM 50%	121	120	120
90%	177	176	176
Teneur en S ppm	2000	18	15
Point de fumée	18	22	25
Teneur en aromatiques % volume FIA	25,5	15	13
On note également un meilleur résultat en sulfurant suivant les techniques préconisées.			

Exemple 10

On utilise le catalyseur B (NiW/Al₂O₃) qui est sulfuré suivant les 2 procédures P₁ et P₅. On se propose de raffiner un mélange d'hydrocarbures dérivés du traitement d'un charbon en diminuant le teneur en hétéro atomes: soufre, azote, oxygène et en diminuant le poids moléculaire.

La charge à traiter répond aux analyses caractéristiques suivants:

0 064 429

$$d_4^{20} = 0,99$$

5		% volume	°C
	Distillation TBP	5	202
10		10	210
		50	266
		90	360
15		95	388
	Analyse élémentaire	C = 85,24%	
20		H = 9 %	
		N = 0,8 %	
25		S = 0,4 %	
		O = 4,56 %	

30 Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes:

- Pression partielle d'hydrogène = 120 bars
- $H_2/HC = 400$ l/l
- $VVH = 0,5$ m³/m³/h
- T = 370°C

35 Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IX:

TABLEAU IX

40		CATALYSEUR SULFURE SUIVANT P ₁	CATALYSEUR SULFURE SUIVANT P ₂
45	ANALYSE ELEMENTAIRE DE L'EFFLUENT (en % poids)		
	C	87,0	86,5
	H	12,5	13,5
50	S	0,015	0,01
	N	0,22	0,10
55	O	0,20	0,13

Revendications

- 60 1. Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée en présence d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement renfermant (a) un support d'alumine ou de silice-alumine et (b) un couple de métaux choisi dans le groupe constitué par les couples nickel-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène et cobalt-molybdène, procédé dans lequel, préalablement à son emploi, le catalyseur d'hydrotraitement est présulfuré par une méthode de sulfuration qui consiste à disposer le catalyseur dans la zone qui sera ultérieurement utilisée comme zone d'hydrotraitement et à le traiter par une charge de sulfuration
- 65

constituée par un mélange d'au moins un composé sulfuré et d'une charge hydrocarbonée, le procédé étant caractérisé en ce que la charge de sulfuration est exempte de composés insaturés oléfiniques et dioléfiniques et renferme en poids au moins 5% d'hydrocarbures aromatiques ou de composés aromatiques, et en ce que, au cours de la sulfuration du catalyseur, on injecte la charge de sulfuration sur le catalyseur à une température initiale T comprise entre la température ordinaire et 180°C, on élève progressivement la température dans ladite zone, qui ultérieurement sera utilisée comme zone d'hydrotraitement, tout en poursuivant l'injection de la charge de sulfuration jusqu'à une température T' choisie supérieure à 250°C et inférieure à 300°C, on maintient alors, dans un premier stade, la température dans cet intervalle 250—300°C, pendant un temps suffisant pour injecter sur le catalyseur une quantité de soufre comprise entre 0,2 et 2 fois la quantité de soufre correspondant à la transformation complète en sulfures des oxydes que renferme le catalyseur (0,2 à 2 fois la valeur QS/R), on élève progressivement alors la température d'entrée dans ladite zone à une température comprise entre 300 et 340°C et supérieure également d'au moins 30 à 50°C à la température maximum utilisée dans ledit premier stade et on maintient, dans un deuxième stade, la température dans le nouvel intervalle ainsi défini en poursuivant l'injection de la charge de sulfuration de façon à injecter sur le catalyseur une quantité de soufre comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel, après avoir poursuivi l'injection de la charge de sulfuration jusqu'à une température T' comprise entre 250 et 300°C, on maintient constante la température ainsi adoptée pendant un temps suffisant pour injecter sur le catalyseur une quantité de soufre comprise entre 0,2 et 2 fois la quantité de soufre correspondant à la transformation complète en sulfures des oxydes que renferme le catalyseur (0,2 à 2 fois la valeur QS/R), on élève alors la température d'entrée dans ladite zone à une température T'' supérieure à 300°C et supérieure de 30 à 50°C à la température T' précédemment adoptée, et on poursuit à cette nouvelle température T'', l'injection de la charge de sulfuration de façon à injecter sur le catalyseur une quantité de soufre comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé sulfuré est choisi dans le groupe constitué par le sulfure de carbone, les mercaptans, les composés thiophéniques, les sulfures et les disulfures et l'hydrogène sulfuré.

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé sulfuré est le diméthyl disulfure.

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on démarre le traitement de sulfuration du catalyseur en injectant la charge de sulfuration à une température voisine de 100°C.

6. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la température T' est voisine de 280°C et la température T'' est voisine de 320°C.

7. Procédé selon la revendication 1 dans lequel pendant au moins la partie du traitement qui se déroule à une température supérieure à 250°C et à 300°C, une partie au moins de ladite charge de sulfuration est à l'état liquide de façon à pouvoir ruisseler sur le catalyseur.

8. Procédé selon la revendication 1 dans lequel une partie au moins de la charge hydrocarbonée à traiter est utilisée comme charge de sulfuration.

9. Procédé selon l'une des revendications 2 et 6 dans lequel après avoir poursuivi l'injection de la charge de sulfuration à la température T'', on élève à nouveau la température de 20 à 40°C, par rapport à la température T'' et à la température T''' ainsi obtenue, on poursuit l'injection de la charge de sulfuration de façon à injecter une quantité de soufre comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R.

10. Utilisation du catalyseur présulfuré selon l'une des revendications 1 à 9 pour effectuer, sur la charge d'hydrotraitement, au moins une des réactions choisie dans le groupe constitué par l'hydrogénation de composés aromatiques, l'hydrodésulfuration de composés sulfurés, l'hydrogénolyse de composés azotés et oxygénés et l'hydrotraitement de toute charge d'origine pétrolière ou issue du traitement du charbon.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wasserstoffbehandlung einer kohlenwasserstoffhaltigen Charge in Anwesenheit wenigstens eines Katalysators für die Wasserstoffbehandlung, der (a) einen Träger aus Aluminiumoxid oder Siliziumdioxidaluminiumoxid und (b) ein Metallpaar enthält, welches gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus den Paaren Nickel-Molybdän, Nickel-Wolfram, Kobalt-Wolfram und Kobalt-Molybdän, wobei vor der Anwendung des Verfahrens der Wasserstoffbehandlungskatalysator vorsulphuriert wird nach einem Sulphurierungsverfahren, das darin besteht, den Katalysator in einer Zone anzuordnen, die später als Wasserstoffbehandlungszone verwendet wird, um ihn mit einer Sulphurierungscharge zu behandeln, die gebildet wird durch ein Gemisch wenigstens einer Schwefelverbindung und einer Kohlenwasserstoffcharge, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulphurierungscharge frei von ungesättigten olefinischen und diolefinischen Verbindungen ist und enthält wenigstens 5 Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe oder aromatische Verbindungen enthält u. daß während der Sulphurierung des Katalysators die Sulphurierungscharge auf den Katalysator bei einer Anfangstemperatur T zwischen Umgebungstemperatur und 180°C gegeben wird, daß allmählich die Temperatur in dieser Zone, die schließlich als Wasserstoffbehandlungszone verwendet wird, erhöht wird, indem die Zugabe der Sulphurierungscharge bis zu einer Temperatur T' fortgesetzt wird, die über 250°C und unter 300°C gewählt ist und daß man dann in

einer ersten Stufe die Temperatur in diesem Intervall von 250—300°C über einen ausreichenden Zeitraum hält, um auf den Katalysator eine Schwefelmenge zwischen dem 0,2 und 2-fachen der Schwefelmenge entsprechend der voll-ständigen Umformung der Oxide, die der Katalysator enthält (0,2 bis 2-fach der Wert QS/R), in Sulphide zu geben; dann allmählich die Eintrittstemperatur in diese Zone auf einem Wert
 5 zwischen 300 und 340°C und um 30 bis 50°C wenigstens oberhalb der in dieser Stufe verwendeten Maximaltemperatur zu halten und daß man in einer zweiten Stufe die Temperatur in dem neuen so definierten Temperaturintervall hält, indem man das Einführen der Sulphurierungscharge derart fortsetzt, daß man auf den Katalysator eine Schwefelmenge zwischen dem 0,1 und 3-fachen des Wertes QS/R gibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, nachdem man das Einführen der
 10 Sulphurierungscharge bis zu einer Temperatur T' zwischen 250 und 300°C fortgesetzt hat, die so erreichte Temperatur über einen Zeitraum aufrechterhält, der ausreicht, um auf den Katalysator eine Schwefelmenge zwischen dem 0,2 und 2-fachen der Schwefelmenge zu geben, die der vollständigen Umformung der Oxide, die der Katalysator enthält (0,2 bis 2-fach der Wert QS/R) in Sulphide zu geben, man dann die Eintrittstemperatur in diese Zone auf einen Wert T'' oberhalb 300°C u. oberhalb 30 bis 50°C der vorher
 15 erreichten Temperatur T' erhöht; und bei dieser neuen Temperatur T'' das Einführen der Sulphurierungscharge derart fortsetzt, daß man auf den Katalysator eine Schwefelmenge zwischen dem 0,1 bis 3-fachen des Wertes QS/R gibt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sulphurierte Verbindung gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Schwefelkohlenstoff, den Merkaptanen, den Thiophenverbindungen, den
 20 Sulphiden und Disulphiden und Schwefelwasserstoff.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sulphurierte Verbindung Dimethyldisulphid ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulphurierungsbehandlung des Katalysators anlaufen läßt, indem man die Sulphurierungscharge bei einer Temperatur benachbart 100°C
 25 zugibt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur T' benachbart 280°C und die Temperatur T'' benachbart 320°C liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während wenigstens der Behandlung, die bei einer Temperatur oberhalb 250°C und 300°C abläuft, wenigstens ein Teil der Sulphurierungscharge sich
 30 im flüssigen Zustand befindet, derart, daß sie über den Katalysator rieseln kann.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Teil der zu behandelnden Kohlenwasserstoffcharge als Sulphurierungscharge verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man, nachdem man das Einführen der Sulphurierungscharge bei der Temperatur T'' fortgesetzt hat, man erneut die Temperatur um
 35 20 bis 40°C gegenüber der Temperatur T'' erhöht und man bei der so erhaltenen Temperatur T''' das Einführen der Sulphurierungscharge derart fortsetzt, daß eine Schwefelmenge zwischen dem 0,1 bis 3-fachen des Wertes QS/R eingeführt wird.

10. Anwendung des vorsulphurierten Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 9, um an der Kohlenwasserstoffbehandlungscharge wenigstens eine der Reaktionen durchzuführen, die gewählt ist aus
 40 der Gruppe bestehend aus der Hydrierung aromatischer Verbindungen, der Hydrodesulphurierung sulphurierter Verbindungen, der Hydrogenolyse stickstoffhaltiger und wasserstoffhaltiger Verbindungen sowie der Hydrobehandlung jeder aus Erdöl stammender oder auf einer Behandlung der Kohle beruhender Charge.

45 Claims

1. A process for the hydrotreatment of a hydrocarbon charge in the presence of at least one hydrotreatment catalyst containing:

- a) an alumina or silica-alumina carrier, and
- 50 b) a pair of metals selected from the group consisting of nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-tungsten and cobalt-molybdenum pairs, process wherein, before being used, the hydrotreatment catalyst is presulfided by a sulfiding method consisting of placing the catalyst in the zone which will be subsequently used as hydrotreatment zone and to treat it with a sulfiding charge consisting of a mixture of
 55 at least one sulfur compound and a hydrocarbon charge, the process being characterized in that the sulfiding charge is free of olefinic and diolefinic unsaturated compounds and containing by weight at least 5% of hydrocarbons of aromatic compounds, and in that during the sulfiding of the catalyst, the sulfiding charge is injected on the catalyst at an initial temperature between the ordinary temperature and 180°C, the temperature is progressively increased in said zone, which subsequently will be used as hydrotreatment zone, while simultaneously continuing the injection of the sulfiding charge until a temperature selected
 60 higher than 250°C and lower than 300°C is reached, and in that, in a first stage, the temperature is then maintained within said range 250°C—300°C for a sufficient time to introduce on the catalyst a sulfur amount 0.2 to 2 times the sulfur amount corresponding to the complete conversion to sulfides of the oxides contained in the catalyst (0.2 to 2 times the value QS/R), in that the inlet temperature to said zone is then progressively increased to a temperature from 300 to 340°C and also at least from 30 to 50°C higher than the
 65 maximum temperature used in said first stage and in that, in a second stage, the temperature is maintained

within said defined new range while continuing the introduction of the sulfiding charge so as to introduce on the catalyst a sulfur amount from 0.1 to 3 times the value QS/R.

2. A process according to claim 1, wherein after having carried out the injection of the sulfiding charge until a temperature T' between 250 and 300°C is reached, the so-defined temperature is maintained
5 constant for a sufficient time to introduce on the catalyst a sulfur amount from 0.2 to 2 times the sulfur amount corresponding to the complete conversion to sulfides of the oxides contained in the catalyst (0.2 to 2 times the value QS/R), the inlet temperature into said zone is then increased to a temperature level T'' higher than 300°C and from 30 to 50°C higher than the precedingly selected temperature T', and the introduction of the sulfiding charge is continued at said new temperature T'' so as to introduce on the
10 catalyst a sulfur amount from 0.1 to 3 times the value QS/R.

3. A process according to claim 1, wherein the sulfur compound is selected from the group consisting of carbon sulfide, mercaptans, thiophenic compounds, sulfides and disulfides and hydrogen sulfide.

4. A process according to claim 1, wherein the sulfur compound is dimethyl disulfide.

5. A process according to claim 1, wherein the sulfiding treatment of the catalyst is initiated by
15 introducing the sulfiding charge at a temperature close to 100°C.

6. A process according to claim 2, wherein the temperature T' is close to 280°C and the temperature T'' is close to 320°C.

7. A process according to claim 1, wherein, during at least a portion of the treatment which takes place at a temperature higher than 250°C and at 300°C, at least a portion of said sulfiding charge is in the liquid
20 state, so that it can trickle over the catalyst.

8. A process according to claim 1, wherein at least a portion of the hydrocarbon charge to be treated is used as sulfiding charge.

9. A process according to claim 2 or to claim 6, wherein, after having continued the introduction of the sulfiding charge at the temperature T'', the temperature is raised again by 20 to 40°C above temperature T''
25 and in that the introduction of the sulfiding charge is continued at the resulting temperature T''' so as to introduce a sulfur amount from 0.1 to 3 times the value QS/R.

10. The use of the presulfided catalyst according to any of claims 1 to 9 for effecting, on a hydro-treatment charge, at least one of the reactions selected from the group consisting of the hydrogenation of aromatic compounds, the hydrodesulfurization of sulfur-containing compounds, the hydrogenolysis of
30 nitrogen-and oxygen-containing compounds and the hydrotreatment of any charge of petroleum origin or issued from the coal treatment.

35

40

45

50

55

60

65



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 064 429 B2**

⑫ **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du nouveau fascicule du brevet : **11.12.91 Bulletin 91/50**

⑤① Int. Cl.⁵ : **B01J 37/20, C10G 49/04**

②① Numéro de dépôt : **82400597.9**

②② Date de dépôt : **31.03.82**

⑤④ Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée en présence d'un catalyseur soumis à une présulfuration.

③① Priorité : **09.04.81 FR 8107327**

④③ Date de publication de la demande :
10.11.82 Bulletin 82/45

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
19.06.85 Bulletin 85/25

④⑤ Mention de la décision concernant
l'opposition :
11.12.91 Bulletin 91/50

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE GB IT NL

⑤⑥ Documents cités :
DE-B- 1 260 443
FR-A- 2 364 689
GB-A- 1 309 457
GB-A- 1 324 034
GB-A- 1 324 034
GB-A- 1 518 914

⑤⑥ Documents cités :
US-A- 3 016 347
US-A- 3 915 894
US-A- 4 176 087
Technical Information HDS 79/67
Technical Information HDS 1/97, AKZO CHE-
MIE, 1979 pages 1-6

⑦③ Titulaire : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Ruell-Malmaison (FR)

⑦② Inventeur : **Jacquín, Yves**
36, rue des Fontaines
F-92310 Sèvres (FR)
Inventeur : **Franck, Jean-Pierre**
24, Avenue Ivan Tourqueneff
F-78380 Bougival (FR)
Inventeur : **Goubin, Gilbert**
7, Impasse des Charentais
F-95100 Argenteuil (FR)
Inventeur : **Eichenberger, André**
15, rue Claude Cernay
F-78870 Bailly (FR)

EP 0 064 429 B2

Description

Les catalyseurs d'hydrotraitement à base de cobalt et/ou molybdène sont largement utilisés dans l'industrie du raffinage. Ces catalyseurs sont commercialisés et chargés dans les réacteurs sous forme d'oxydes alors que leur forme activée et stable sulfurée. La procédure de mise en marche des unités qui les utilisent comporte une phase de présulfuration. Cette opération bien connue de l'homme de l'art peut être réalisée en utilisant au choix, par exemple, comme agen de sulfuration, un mélange hydrogène-hydrogène sulfuré, une molécule sulfurée telle que le sulfure de carbone, des mercaptans ou des disulfures ou même les composés sulfurés contenus dans la charge elle-même.

On a maintenant découvert que d'une manière surprenante, l'activité et la stabilité des catalyseurs nickel-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-molybdène et cobalt-tungstène dépendent étroitement de la nature du composé utilisé pour la sulfuration et de la procédure utilisée pour effectuer cette dite sulfuration.

Par activité, on entend la performance du catalyseur durant les premières heures de son fonctionnement en présence de la charge à traiter dans les conditions de fonctionnement de l'installation qui l'utilise.

Par stabilité, on entend l'évolution de l'activité du catalyseur au cours du temps.

Par charge, on désigne la fraction d'hydrocarbures qui est normalement envoyée dans le réacteur catalytique pour y être transformée. Ainsi, on a constaté que l'activité du catalyseur pour l'hydrodésulfuration était particulièrement améliorée par une sulfuration préalable des catalyseurs Co-Mo, Co-W, Ni-Mo et Ni-W suivant une méthode conforme à l'invention.

On a constaté que les résultats les plus satisfaisants quant à l'activité et la stabilité des catalyseurs nommés ci-dessus sont obtenus en procédant à une sulfuration en présence d'une charge hydrocarbonée, dite de sulfuration, contenant au moins une fraction aromatique et au moins un composé sulfuré. Les composés sulfurés sont ceux ajoutés dans la charge hydrocarbonée, dite charge de sulfuration, à ceux éventuellement présents naturellement. Les composés sulfurés ainsi présents sont en particulier, le sulfure de carbone, les mercaptans, les composés thiophéniques, les sulfures et les disulfures, composés considérés purs ou en mélange comme par exemple la fraction riche en mercaptans et sulfures extraite au cours de l'adoucissement des essences par un procédé du type Merox et/ou Merox extractif ou des mélanges des composés précédents. Le diméthyl-disulfure donne des résultats particulièrement intéressants.

On a constaté que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la sulfuration est réalisée dans des conditions telles que, pour la ou les étapes se déroulant au-dessus de 250°C environ, et également donc au-dessus de 300°C, pendant une fraction au moins du temps de l'opération, la charge dite de sulfuration soit au moins partiellement à l'état liquide sur le catalyseur et ruisselle sur ce catalyseur dans les conditions de la sulfuration.

La ladite charge de sulfuration contient impérativement une proportion pondérale d'hydrocarbures aromatiques ou de composés aromatiques d'au moins 5% et de préférence comprise entre 5 et 20% et impérativement ne doit contenir ni composés dioléfiniques ni composés oléfiniques.

D'une façon générale, la méthode de sulfuration selon l'invention consiste à opérer comme il suit le ou les catalyseurs étant disposés dans le réacteur, (dans lequel s'effectuera ultérieurement la réaction d'hydrodésulfuration sous forme, par exemple d'un lit fixe ou de plusieurs lits de différents catalyseurs), on injecte dans le réacteur, la charge de sulfuration définie ci-dessus (mélange charge hydrocarbonée et composé sulfuré à une température initiale T sensiblement comprise entre la température ordinaire (20°C) et 180°C et on élève progressivement la température d'entrée du réacteur à une température choisie supérieure 250°C, mais inférieure à 300°C (ou mieux 290°C) et l'on maintient alors, dans un premier stade, la température dans cet intervalle 250-300°C (ou 250-290°C) pendant un temps suffisant pour injecter pour injecter dans l'unité une quantité de soufre comprise entre 0,2 et 2 fois la quantité de soufre correspondant à la transformation complète des oxydes que renferme le catalyseur en sulfures (2,2 à 2 fois la valeur QS/R). Une méthode consisterait par exemple à choisir une température égale à T' au moins égale à la température que l'on adoptera ensuite pour réaliser la réaction d'hydrodésulfuration (et par exemple voisine de 280°C environ) et à maintenir cette température T' sensiblement constante (palier de température) jusqu'à la fin de l'injection de la quantité nécessaire de soufre.

Ce premier stade étant effectué, on élève alors progressivement la température d'entrée du réacteur à une température T'' comprise entre 300 et 340°C et supérieure d'au moins 30 à 50°C à la température T' précédemment utilisée et on maintient dans un deuxième palier la température dans le nouvel intervalle ainsi défini pendant par exemple au moins deux heures, en poursuivant l'injection dans le réacteur de la charge dite de sulfuration c'est-à-dire du mélange charge hydrocarbonée—composé sulfuré de façon à ce que, la quantité de soufre injectée à ce stade soit comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R.

Ensuite, on élève à nouveau la température de 20 à 40°C par rapport à la température du deuxième palier et on maintient ce troisième palier à une température T''' pendant encore au moins trois heures de façon à injecter pendant ce troisième palier une quantité de soufre comprise entre 0,1 à 3 fois la valeur QS/R.

D'une manière préférée, une partie de ladite charge de sulfuration est envoyée sur le lit de catalyseur (lit

généralement fixe) à une température comprise entre environ 20 et 180°C. Puis on augmente progressivement la température d'introduction de la charge en procédant à des paliers de température ainsi que l'on expliquera ci-dessous plus en détails.

Lors de la sulfuration, le catalyseur dans lequel les métaux sont à l'état d'oxydes, se sulfure. La quantité de soufre fixée varie d'un catalyseur à l'autre suivant sa procédure de fabrication et la quantité et la teneur en oxydes déposés sur le support. Il est possible, à partir de la composition pondérale d'un catalyseur de calculer la quantité de soufre qui, au maximum, sera fixée par ce catalyseur. "La quantité de soufre stoechiométrique" pouvant être fixée par un catalyseur d'hydrodésulfuration sera par définition la quantité de soufre nécessaire pour la sulfuration complète du molybdène sous forme de MoS_2 , du cobalt sous forme de Co_3O_4 , du nickel sous forme de NiS et du tungstène sous forme de WS_2 . Cette valeur est exprimée en kg de soufre par kg de catalyseur dans lequel les métaux sont sous forme oxyde.

La "quantité de soufre nécessaire pour la sulfuration du catalyseur contenu dans le réacteur" est désignée par la valeur QS/R. Elle est obtenue en multipliant la quantité de catalyseur du réacteur par la quantité de soufre stoechiométrique relative au catalyseur.

La méthode de sulfuration conforme à la présente invention est réalisée par injection dans le réacteur de la charge dite de sulfuration. La quantité d'agent sulfurant ajoutée à la charge est calculée de manière à ce que, après vaporisation de la fraction de la charge susceptible de se vaporiser et dilution par le gaz circulant dans l'unité, la teneur en soufre issu des agents de sulfuration ajoutés et supposés complètement transformés en hydrogène sulfuré, soit comprise entre 0,1 et 10% volume du gaz. D'une manière préférée cette quantité sera telle que la teneur en hydrogène sulfuré décrite plus haut soit comprise entre 0,5 et 1,5%.

La "charge de sulfuration" est introduite dans l'unité dès que celle-ci est à une température suffisante pour que la dite charge puisse y circuler sous forme liquide. A titre indicatif, pour la plupart des charges, cette température est comprise entre environ 20 et 180°C.

Le débit de la charge de sulfuration introduite dans le réacteur est calculé par rapport au volume du catalyseur chargé dans le réacteur. Le débit de liquide exprimé en volume par heure est comprise entre 0,25 et 10 fois le volume de catalyseur. La valeur la plus courante est comprise entre le quart et le double du volume de liquide introduit dans le réacteur dans les conditions de marches normales.

Entre les paliers, on augmente la température par les moyens connus de l'homme de l'art à un rythme compatible avec la bonne tenue mécanique et l'élimination des contraintes engendrées par la dilatation es différentes parties de l'installation. A titre indicatif, la température est généralement élevée à un rythme de 10 à 25°C par heure.

Quand l'entrée du réacteur catalytique a atteint 250°C environ, on commence à comptabiliser la quantité de soufre injectée dans le réacteur. La teneur en soufre qui est prise en considération pour ce calcul correspond à l'analyse du soufre total contenu dans la charge de sulfuration. Dans le cadre de l'invention, la quantité de soufre introduite entre la température de 250°C et la fin de la période de sulfuration correspond à une valeur comprise entre 0,5 à 10 fois la valeur QS/R définie précédemment. Par fin de la sulfuration, on entend le moment où l'installation fonctionne aux conditions normales habituelles pour procéder à la transformation attendue de la charge, c'est-à-dire ici à une hydrodésulfuration et/ou une élimination des composés hétéro atomiques N-O et/ou une hydrogénation.

La portée de l'invention n'est pas limitée à un programme particulier de montée en température toutefois, dans la forme préférée de l'invention, lorsque la température de la charge de sulfuration à l'entrée du réacteur atteint 280°C environ, (température T'), on maintient cette température pendant une période telle que l'on injecte dans l'unité 0,2 à 2 fois QS/R. Puis on augmente la température jusqu'à 320°C environ (T'') et on injecte à cette température, mesurée à l'entrée du réacteur, une quantité de charge telle que la quantité de soufre injectée à 320°C soit égale à 0,1 à 3 fois QS/R; on réalise un troisième palier en montant la température à 350°C environ par exemple, et lorsque l'on atteint cette température (T'') à l'entrée du réacteur, on la maintient comme précédemment et l'on injecte à cette température une quantité de soufre égale à 0,1 à 3 fois QS/R. La durée du palier à 350°C est avantageusement d'au moins 3 heures.

Ensuite, après les paliers effectués, on peut arrêter l'addition d'agent de sulfuration et amener progressivement l'unité dans les conditions de fonctionnement (température, débit, nature de la charge à hydrotraiter) connues de l'homme de l'art.

Si la température normale, exigée pour la désulfuration, est inférieure à 350°C, on diminuera en conséquence la température, pour obtenir le fonctionnement normal de l'installation.

La sulfuration des catalyseurs suivant la méthode de l'invention se traduit par une amélioration de la performance des catalyseurs notamment pour les réactions d'hydrogénation des composés aromatiques ou des composés oléfiniques et également pour l'hydrodésulfuration et l'hydrogénolyse des composés azotés et oxygénés. L'amélioration observée porte sur l'augmentation, toutes choses égales par ailleurs, de la performance (% converti) et de la stabilité de cette performance au cours de la durée de fonctionnement.

La performance en HDS est définie par exemple, par $X = S_o - S/S_o$ (S_o : teneur en soufre à l'entrée; S : teneur en soufre dans le liquide en sortie d'unité).

Lorsque l'on se propose d'hydrotraiter une charge au moyen d'un catalyseur qui a été sulfuré conformément à la présente invention, en vue d'hydrogéner les composés aromatiques de cette charge et/ou d'abaisser la teneur en soufre ou en composés sulfurés de cette charge, il est parfois avantageux, (à condition toutefois que cette charge à traiter ne renferme ni composés dioléfiniques, ni composés oléfiniques, car dans l'installation, en raison d'une vaporisation partielle de la charge, les traces d'oléfiniques ou de dioléfiniques provoqueraient des réactions parasites (polymérisation) qui à la longue seront néfastes pour l'installation) d'utiliser la charge à traiter comme charge de sulfuration en lui incorporant éventuellement au moins un composé sulfurant. L'hydrogène nécessaire à l'hydrotraitement peut éventuellement être introduit en même temps que la charge à un débit et dans les conditions de pression qui sont utilisées dans la marche normale de l'installation (hydrotraitement). Généralement pour l'installation, le débit d'hydrogène exprimé en litres par litre de charge est compris entre 10 et 2000 litres par litre. La pression totale dans l'unité est comprise entre 3 et 200 bars.

On notera qu'en ce qui concerne le procédé d'hydrotraitement d'une charge dont on désire à la fois abaisser la teneur en soufre et hydrogéner les composés aromatiques, la procédure de sulfuration conforme à la présente invention, permet d'améliorer l'activité du catalyseur dans l'hydrogénation des aromatiques, cette conjonction d'améliorations se traduisant en outre par un facteur favorable supplémentaire qui est l'élimination plus facile des composés azotés et oxygénés que peut contenir la charge à hydrotraiter.

Les exemples suivants sont indiqués à titre d'illustration de l'invention.

20

Exemple 1

On prépare une série de catalyseurs à base de molybdène et de tungstène associés à du cobalt et du nickel.

Sur une alumine de transition de type γ ayant 200 m²/g de surface et un volume poreux de 67 cm³/100 g de volume poreux, on dépose par imprégnation, dite à sec, un oxyde de molybdène ou de tungstène, on sèche et on calcine à 300°C puis on dépose de la même manière le sel de nickel et/ou de cobalt. Les produits obtenus sont séchés et calcinés pendant 1 heure à 500°C dans un courant d'air. Ce sont les catalyseurs A, B, C, D du tableau I qui indique les teneurs en métaux de ces catalyseurs.

Sur un support de type silice alumine à acidité moyenne contenant 25% de silice et 75% d'alumine principalement ayant une surface de 250 m²/g et un volume poreux de 75 cm³/100 g, on dépose par imprégnation, dite à sec, un oxyde de molybdène, on sèche à 250°C puis on dépose de la même manière un sel de nickel. Le produit obtenu est séché et calciné pendant 1 heure à 500°C dans un courant d'air. C'est le catalyseur E du tableau I.

Sur un support d'alumine de type γ de surface 350 m²/g ayant un volume poreux de 60 cm³/100 g, on réalise une imprégnation à sec correspondant au dépôt de 3% d'oxyde de nickel. On sèche et on calcine 1 heure à 850°C. Le produit obtenu a une surface de 160 m²/g et un volume poreux de 57 cm³/100 g.

On réalise alors suivant les techniques déjà décrites pour les catalyseurs A à E, un catalyseur dont l'analyse est indiquée dans le tableau I, c'est le catalyseur F.

40

45

50

55

TABLEAU I

DESIGNATION	COMPOSITION						Quantité de soufre stoechiométrique en kg/kg
	NiO % poids	CoO % poids	MoO ₃ % poids	WO ₃ % poids	Al ₂ O ₃ % poids	SiO ₂ % poids	
A	3		14		83	n-s	0,075
B	3			24	73	n-s	0,079
C	2,5	0,5	14		83	n-s	0,074
D		3	14		83	n-s	0,074
E	8		16		57	19	0,105
F	6		6		88	n-s	0,052

n-s = teneur non significative par exemple inférieure à 3% poids.

Exemple 2 (comparatif)

On se propose d'hydrogéner les hydrocarbures aromatiques d'une coupe hydrocarbonée.

Dans cet exemple, on commence par présulfurer le catalyseur par paliers, conformément à la présente invention. Toutefois, au lieu d'utiliser une charge de sulfuration à base d'une coupe hydrocarbonée, on utilise comme agent de sulfuration un mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène.

On opère successivement en présence des catalyseurs A, B, C, D et E. On dispose 50 cm³ de catalyseur dans un réacteur et on injecte dans le réacteur, à la pression que l'on adoptera (60 bars) pour la réaction proprement dite d'hydrogénation des composés aromatiques, un débit de 27,5 l/h d'un mélange à 3% volume d'hydrogène sulfuré dans de l'hydrogène. Les conditions opératoires de sulfuration sont indiquées dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Pression totale : 60 bars
Débit : 27,5 litres par heure (mesuré dans les conditions TPN)
Injection initiale du mélange H ₂ + H ₂ S à 20°C (température ambiante)
Montée de température : 25°C/heure
Durée du palier à 280°C : 1 heure; (quantité de soufre engagé : 1,1g à l'issue de ce palier)
Durée du palier à 320°C : 2 heures; quantité de soufre engagé : 2,2g
Durée du palier à 350°C : 3 heures; quantité de soufre engagé : 3,3g
Durée des montées de température entre 250°C : 4 heures; quantité de soufre engagé : 4,4g
Quantité totale de soufre engagé : 11 g

Après cette présulfuration, on procède à la réaction d'hydrogénation des composés aromatiques sur une charge contenant:

- toluène: 20% poids
- cyclohexane: 79,5% poids
- thiophène: 0,5% poids

Les conditions d'essais sont les suivantes:

- 5 - température: 350°C
 - P = 60 bars
 - débit d'hydrogène: 350 l/litre de charge
 - VVH = 2 (100 cm³ par heure de charge liquide pour 50 cm³ de catalyseur).
 (La charge est injectée dans le réacteur à 250°C puis la température est ensuite ajustée à 350°C). Après
 10 3 heures de fonctionnement à 350°C, on purge l'unité et on commence des prélèvements réguliers à fin d'analyse.

Le résultat de l'essai est exprimé par la conversion du toluène définie ainsi:

$$x \text{ toluène} = 1 - \frac{\% \text{ toluène sortie unité}}{\% \text{ toluène entrée unité}}$$

- 15 Les analyses de la charge et du produit sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse.
 On obtient les résultats suivants portés dans le tableau III.

TABLEAU III

20

25	CATALYSEURS		CONVERSION DU TOLUENE EN % APRES UN FONCTIONNEMENT CONTINU DURANT:						QUANTITE DE SOUFRE INJECTE DURANT LA SULFURATION
	NATURE	QS/R	3h	6h	12h	24h	48h	72h	
	A (NiMo/Al ₂ O ₃)	2,62	70	67	61	56	55	55	11 g (QSR × 4,2)
	B (NiW/Al ₂ O ₃)	3,16	82	80	75	72	70	71	11 g (QSR × 3,5)
30	C (NiCoMo/Al ₂ O ₃)	2,62	66	63,5	58,2	53,7	53	53	11 g (QSR × 4,2)
	D (CoMo/Al ₂ O ₃)	2,53	38	40	41	40,5	40	41	11 g (QSR × 4,2)
35	E (NiMo/Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	3,67	40	37	33	32	31	31	11 g (QSR × 3)

On note pour les catalyseurs A, B, C, E une période de désactivation lente puis une stabilisation du catalyseur.

40

Exemple 3 (comparatif)

On répète l'exemple 2; toutefois la sulfuration est effectuée sans effectuer de paliers: au cours de la sulfuration, on introduit une quantité totale de 11 g soufre sur le catalyseur entre 250 et 350°C. On effectue une montée régulière de la température à raison de 20°C/h. L'injection du mélange hydrogène-hydrogène sulfuré à 3% volume d'hydrogène sulfuré est commencée à 20°C et poursuivie jusqu'à ce que l'on atteigne 350°C; on continue alors l'injection à 350°C pendant 5 heures de manière à avoir introduit dans le réacteur à partir de la même charge de sulfuration, la même quantité de soufre entre 250 et 350°C, que dans l'exemple 2. La différence de procédure porte essentiellement sur la suppression des paliers à 280°C et 320°C, la température étant montée progressivement jusqu'à 350°C.

Les tests d'hydrogénation de la charge hydrocarbonée conduisent très sensiblement aux mêmes résultats que ceux obtenus dans l'exemple 2. Ceci démontre que la technique des paliers n'apporte rien lorsque l'agent de sulfuration est un simple mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène.

55 Exemple 4 (comparatif)

On se propose de répéter l'hydrogénation des composés aromatiques d'une coupe hydrocarbonée en effectuant au préalable une sulfuration du catalyseur à l'aide d'une charge de sulfuration ayant la composition

suivante:

- toluène: 20% poids
- diméthyl disulfure: 2% poids ($\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$)
- cyclohexane: 78% poids

5 On injecte initialement la charge dans le réacteur à 100°C avec un débit de 2 (VVH), soit 100 cm³/heure pour les 50 cm³ de catalyseur présents dans la réacteur. La pression totale est de 60 bars. De l'hydrogène est également introduit avec un débit de 350 l/litre de charge de sulfuration. On élève progressivement la température de 20°C par heure jusqu'à 350°C de façon à introduire une quantité totale de 11 g de soufre sur le catalyseur entre 250°C et la fin de la sulfuration. Les tests d'hydrogénation de la charge hydrocarbonée conduisent
10 encore très sensiblement aux mêmes résultats que ceux obtenus dans l'exemple 2.

Exemple 5

On sulfure les catalyseurs A, B, C, D et E à l'aide de la même charge de sulfuration utilisée dans l'exemple
15 4. On injecte la charge dans le réacteur à 100°C:
- débit VVH = 2 (soit 100 cm³/heure pour 50 cm³ de catalyseur)
- pression totale: 60 bars, débit d'hydrogène: 350 l/litre de charge
La méthode de sulfuration apparaît dans le tableau IV.

20

TABLEAU IV

25	PROCEDURE: Injection à 100°C Montée de température à 25°C/h	QUANTITE DE S INJECTE DANS LE REACTEUR EN g.	QUANTITE PAR RAPPORT AU QS/R POR 50 cm ³ DE CATA DE dRT = 0,7 ET FIXANT STOECHIOMETRIQUEMENT 0,075 kgS/kg CATA
30	A 1, issue du Palier de 1 heure à 280°C	1,1	0,42
	Palier de 2 heures à 320°C	2,2	0,84
	Palier de 3 heures à 350°C	3,3	1,25
35	Montées de températures inter- médiaires depuis 250° jusqu'à 350°C (4 heures)	4,4	1,67
40	Quantité totale de S injecté	11	4,2 x QS/R pour 1 QS/R moyen de 0,075

La dRT désigne la densité de remplissage dans le réacteur.
45 Après la sulfuration des catalyseurs, on procède comme dans les autres exemples à l'hydrogénation de la charge hydrocarbonée en injectant la dite charge à la place de la charge de sulfuration. On opère toujours dans les conditions opératoires indiquées à l'exemple 2. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau V.

50

55

TABLEAU V

5	CATALYSEURS	CONVERSION DU TOLUENE EN % APRES UN FONCTIONNEMENT CONTINU PENDANT:					
		3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h
10	A : NiMo/Al ₂ O ₃	74	70	66	63	61	61
	B : NiW/Al ₂ O ₃	88	85	81	77	73	73
	C : NiCoMo/Al ₂ O ₃	70	66	60	57	56	56
15	D : CoMo/Al ₂ O ₃	40	42	43	42	43	43
	E : NiMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	43	40	37	36	36	36

20

On constate une stabilisation sensiblement plus rapide que dans l'exemple 2 et des valeurs stabilisées plus élevées particulièrement pour les catalyseurs A (NiMo/Al₂O₃), B (NiW/Al₂O₃), C (NiCoMo/Al₂O₃), E (NiMo/SiO₂-Al₂O₃), très convenables pour la catalyseur D (CoMo/Al₂O₃).

25

Exemple 6

Dans cet exemple, on se propose d'hydrogéner les oléfines contenues dans une charge hydrocarbonée et de désulfurer celle-ci.

30

On effectue dans cet exemple, 3 procédures de sulfuration des catalyseurs utilisés: la première procédure P₁ est celle décrite dans l'exemple 2 (non conforme à l'invention). La deuxième procédure P₂ est celle décrite dans l'exemple 5 (conforme à l'invention). La troisième procédure P₃ est celle décrite dans l'exemple 5 mais réalisée en utilisant à titre de charge de sulfuration une charge dont la composition pondérale est indiquée ci-dessous et qui ne convient pas parce qu'elle renferme des hydrocarbures oléfiniques.

35

- toluène: 20%
- cyclohexane: 68%
- cyclohexène: 10%
- diméthylsulfure: 2%

Après chacune des 3 sulfurations, on réalise un test catalytique dans lequel on utilise une essence de coking déjà stabilisée par hydrogénation sélective des dioléfiniques et de caractéristiques suivantes:

40

- S = 5000 ppm
- MAV = 4 (indice d'anhydride maléique).
- indice de brôme = 40

Les conditions opératoires sont les suivantes:

45

- T = 320°C
- P = 30 bars
- VVH = 4
- H₂/HC = 600/l

Les résultats obtenus après stabilisation de l'unité sont indiqués dans le tableau VI.

50

On utilise dans les différents tests soit un lit fixe d'un catalyseur unique, soit 2 lits fixes superposés de 2 catalyseurs distincts; dans ce cas, le lit supérieur est constitué du catalyseur indiqué dans la colonne de gauche du tableau VI, à gauche de cette colonne et le lit inférieur est constitué du catalyseur indiqué à droite de cette même colonne. La charge traverse d'abord le lit supérieur puis le lit inférieur.

55

TABLEAU VI

ESSAI N°	SYSTEME CATALYTIQUE UTILISE NATURE ET VOLUME DU CATALYSEUR CHARGE	PROCEDURE DE SULFURATION	RESULTATS DES ESSAIS-				
			Ap. 48h de marche- en continu		Ap. 120h de marche en continu		Remarques
			S ppm	IBr g/ 100g	S ppm	IBr g/ 100g	
1	F + A 10 cm ³ 40 cm ³	P ₁	10	2	12	3	
2	F + A 10 cm ³ 40 cm ³	P ₂	4	1	5	1	
3	F + A 10 cm ³ 40 cm ³	P ₃	1000	10	1000	10	début de bouchage ap. 90h
4	A 50 cm ³	P ₃	2500	10			bouchage ap. 48h
5	A 50 cm ³	P ₂	12	4	20	6	

En comparant les essais 1 et 2, on note que la sulfuration effectuée selon la procédure P₁ (essai N° 1) ne permet pas d'obtenir des résultats aussi bons que ceux obtenus dans l'essai N° 2 (procédure de sulfuration P₂). En comparant les essais N° 2 et N° 3, on note que la présence d'une quantité relativement faible d'un deuxième lit catalytique en tête du réacteur, empêche la désactivation du catalyseur du lit inférieur. On note le même effet en comparant les essais N° 3 et N° 4, essais qui de toute façon ne donnent pas de résultats satisfaisants en raison de la présence d'hydrocarbures insaturés dans la charge de sulfuration (procédure P₃).

Exemple 7

On se propose de réaliser l'hydrodésulfuration et l'hydrodésazotation d'un gas-oil sous vide.

On utilise une charge gas-oil sous vide soutiré de la distillation du brut "Arabe léger". Ses caractéristiques sont les suivantes:

	distillation ASTM	% distillé en poids	température °C
S = 2,3% poids		5	391
N = 0,064%		50	420
d = 0,908		95	468
Viscosité à 40°C: 37,8 cSt (37,8 × 10 ⁻⁶ m ² /s)			

Cette charge est traitée soit en présence de 80 cm³ de catalyseur D (CoMo/Al₂O₃), soit en présence de

80 cm³ de catalyseur A. L'un ou l'autre de ces catalyseurs sont sulfurés de différentes façons. Pour mettre en évidence l'influence bénéfique de la présence d'aromatiques dans la charge de sulfuration, on effectue notamment une sulfuration P₄ effectuée comme la procédure P₂ mais en utilisant comme charge de sulfuration (non conforme à l'invention) le mélange constitué en poids de:

- 5 - heptane: 90%
 - cyclohexane: 8%
 - diméthylsulfure: 2%

En outre, pour démontrer les possibilités de sulfuration des catalyseurs au moyen d'une charge de sulfuration du type de la charge proprement dite à traiter, éventuellement additionnée d'un composé sulfuré, on effectue 3 autres types de sulfuration (procédures P₅, P₆, P₇) effectuées comme pour la procédure P₂ en présence des charges de sulfuration suivantes:

15	P ₅	Gas-oil densité à 20°C = 0,864 Coupe TBP (250—370°C) Teneur en soufre = 1% poids	additionné de 2% poids de diméthylsulfure
20	P ₆	Même coupe de gas oil	additionné de 3% poids de diméthylsulfure
	P ₇	Même coupe de gas oil	additionné de 2% en poids de disulfure de carbone (CS ₂)

25 On utilise pour ces procédures P₅, P₆ et P₇ de sulfuration, un gas-oil léger pour pouvoir sans difficulté l'injecter à froid dans le réacteur. Le gas-oil sous vide a un point de congélation qui rend cette opération mal commode, quoique ce soit possible.

Les résultats des tests réalisés sont indiqués ci-après dans le tableau VII.

30 Dans ces essais la teneur en azote est mesurée par microcoulométrie. Il semble que cette méthode donne des résultats erronés et les valeurs indiquées pour l'HDN sont à considérer de manière relative. Un meilleur taux d'HDN signifiant une meilleure activité du catalyseur, la valeur absolue de la conversion est probablement très inférieure à la réalité.

TABLEAU VII

CONDITIONS OPERATOIRES : P totale = 40 bars $H_2/HC = 350 \text{ l/l}$ Température = 380°C VVH = 2					
NATURE DU CATALYSEUR	PROCEDURE DE SULFURATION	RESULTATS OBTENUS EN FONCTIONNEMENT CONTINU			
		Après 40 h		Après 120 h	
		HDS %	HDN %	HDS %	HDN %
D (CoMo/Al ₂ O ₃)	P ₁	92,3	9,6	92,4	10,0
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₁	88,0	15	88,0	14,0
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₂	91,4	21	91	20,5
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₄	87	13		
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₅	91,9	23	91,8	23
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₆	91,3	21	91,2	21
A (NiMo/Al ₂ O ₃)	P ₇	89,0	19	89	18,5

On constate une très nette amélioration des conversions quand on sulfure le catalyseur A (Ni-Mo) suivant les méthodes de l'invention P₂, P₅, P₆ ou P₇. Les performances du catalyseur A (Ni-Mo) deviennent comparables à celles du CoMo généralement préféré en HDS. Mais l'absence d'aromatiques dans la charge de sulfuration (procédure P₄) diminue nettement l'efficacité de l'opération.

Exemple 8

On réalise 2 essais d'hydrogénation d'une charge renfermant des paraffines en utilisant le catalyseur A (NiMo/Al₂O₃) et les procédures de sulfuration P₁ et P₅, c'est-à-dire les procédures faisant intervenir soit un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré soit un gas-oil de distillation directe additionné de diméthylsulfure (à 2% poids). Les conditions de fonctionnement de l'unité sont:

- P = 80 bars
- VVH = 1,5
- T = 300°C
- H₂HC = 200 en litre d'hydrogène par litre de charge.

Les caractéristiques de la charge et des produits obtenus sont indiquées ci-après dans le tableau VIII:

TABLEAU VIII

	CHARGE	SULFURATION $H_2 + H_2S$ SELON P_1	SULFURATION SELON P_5 GAS-OIL + DMDS
Point de fusion °F	126	126	126
Pénétration à 77°F	15	16	16
Viscosité à 210°F	3,55	3,40	3,40
Teneur en huile ASTM 721	0,4	0,4	0,4
Couleur ASTM (D 1500)	0,5		
Couleur Saybolt ASTM 156		+25	> +30
Teneur en S ppm	230	6	<5
Matériaux carbonisables Codex spec <4	>16	1	<1

On observe une amélioration sur les qualités les plus difficiles à obtenir (couleur et matières carbonisables) quand on utilise la méthode de sulfuration suivant l'invention.

Exemple 9

On utilise le catalyseur B (NiW/Al_2O_3) qui est sulfuré suivant les 2 procédures P_1 et P_5 . On se propose d'hydrogéner un kérosène: les conditions opératoires sont les suivantes:

- VVH = 1,25
 - recyclage d'hydrogène = 300/l
 - température = 350°C
 - pression partielle d'hydrogène = 35 bars
- Les caractéristiques de la charge et des produits sont les suivants:

	CHARGE	CATA SULFURE SELON P_1	CATA SULFURE SELON P_5
10%	77	76	76
Distillation ASTM 50%	121	120	120
90%	177	176	176
Teneur en S ppm	2000	18	15
Point de fumée	18	22	25
Teneur en aromatiques % volume FIA	25,5	15	13
On note également un meilleur résultat en sulfurant suivant les techniques préconisées			

Exemple 10

On utilise le catalyseur B (NiW/Al_2O_3) qui est sulfuré suivant les 2 procédures P_1 et P_5 . On se propose de

Revendications

1. Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée en présence d'au moins un catalyseur d'hydro-
traitement renfermant (a) un support d'alumine ou de silice-alumine et (b) un couple de métaux choisi dans le
groupe constitué par les couples nickel-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène et cobalt-molybdène,
procédé dans lequel, préalablement à son emploi, le catalyseur d'hydrotraitement est présulfuré par une
méthode de sulfuration qui consiste à disposer le catalyseur dans la zone qui sera ultérieurement utilisée
comme zone d'hydrotraitement et à le traiter par une charge de sulfuration constituée par un mélange d'au
moins un composé sulfuré choisi dans le groupe constitué par le sulfure de carbone, les mercaptans, les compo-
sés thiophéniques, les sulfures et les disulfures, et d'une charge hydrocarbonée, le procédé étant caractérisé
en ce que la charge de sulfuration est exempte de composés insaturés oléfiniques et dioléfiniques et renferme
en poids au moins 5 % d'hydrocarbures aromatiques ou de composés aromatiques, et en ce que, au cours de
la sulfuration du catalyseur, on injecte la charge de sulfuration sur le catalyseur à une température initiale T
comprise entre la température ordinaire et 180° C, on élève progressivement la température dans ladite zone,
qui ultérieurement sera utilisée comme zone d'hydrotraitement, tout en poursuivant l'injection de la charge de
sulfuration jusqu'à une température T' choisie supérieure à 250° C et inférieure à 300° C, on maintient alors,
dans un premier stade, la température dans cet intervalle 250-300° C, pendant un temps suffisant pour injecter
sur le catalyseur une quantité de soufre comprise entre 0,2 et 2 fois la quantité de soufre correspondant à la
transformation complète en sulfures des oxydes que renferme le catalyseur (0,2 à 2 fois la valeur QS/R), on
élève progressivement alors la température d'entrée dans ladite zone à une température comprise entre 300
et 340° C et supérieure de 30 à 50° C à la température T' précédemment adoptée, et on poursuit à cette nouvelle
température T'', l'injection de la charge de sulfuration de façon à injecter sur le catalyseur une quantité de soufre
comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R, on élève à nouveau la température de 20 à 40° C, par rapport à
la température T'' et à la température T''' ainsi obtenue, on poursuit l'injection de la charge de sulfuration de
façon à injecter une quantité de soufre comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé sulfuré est le diméthyl disulfure.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on démarre le traitement de sulfuration du catalyseur en
injectant la charge de sulfuration à une température voisine de 100° C.
4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la température T' est voisine de 280° C et la température
T'' est voisine de 320° C.
5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel pendant le traitement qui se déroule à une température
supérieure à 250° C et à 300° C, ladite charge de sulfuration est à l'état liquide de façon à pouvoir ruisseler
sur le catalyseur.
6. Utilisation du catalyseur présulfuré selon l'une des revendications 1 à 5 pour effectuer, sur la charge
d'hydrotraitement, au moins une des réactions choisie dans le groupe constitué par l'hydrogénation de
composé aromatiques, l'hydrodésulfuration de composés sulfurés, l'hydrogénolyse de composés azotés et
oxygénés et l'hydrotraitement de toute charge d'origine pétrolière ou issue du traitement du charbon.

40 Patentansprüche

1. Verfahren zur Wasserstoffbehandlung einer kohlenwasserstoffhaltigen Charge in Anwesenheit wenig-
stens eines Katalysators für die Wasserstoffbehandlung, der (a) einen Träger aus Aluminiumoxid oder Silizium-
dioxid/aluminiumoxid und (b) ein Metallpaar enthält, welches gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus den
Paaren Nickel-Molybdän, Nickel-Wolfram, Kobalt-Wolfram und Kobalt-Molybdän, wobei vor der Anwendung
des Verfahrens der Wasserstoffbehandlungskatalysator vorsulphuriert wird nach einem Sulphurierungsverfah-
ren, das darin besteht, den Katalysator in einer Zone anzuordnen, die später als Wasserstoffbehandlungszone
verwendet wird, um ihn mit einer Sulphurierungscharge zu behandeln, die gebildet wird durch ein Gemisch
wenigstens einer Schwefelverbindung (die aus der Gruppe, die besteht aus Schwefelkohlenstoff, den Merkapt-
anen, den Thiophenverbindungen, den Sulphiden und Disulphiden, gewählt ist) und einer Kohlenwasserstoff-
charge, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulphurierungscharge frei von ungesättigten olefinischen und
diolefinischen Verbindungen ist und enthält wenigstens 5 Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe oder aro-
matische Verbindungen enthält u. daß während der Sulphurierung des Katalysators die Sulphurierungscharge
auf den Katalysator bei einer Anfangstemperatur T zwischen Umgebungstemperatur und 180°C gegeben wird,
daß allmählich die Temperatur in dieser Zone, die schließlich als Wasserstoffbehandlungszone verwendet wird,
erhöht wird, indem die Zugabe der Sulphurierungscharge bis zu einer Temperatur T' fortgesetzt wird, die über
250°C und unter 300°C gewählt ist und daß man dann in einer ersten Stufe die Temperatur in diesem Intervall
von 250-300°C über einen ausreichenden Zeitraum hält, um auf den Katalysator eine Schwefelmenge zwischen

raffiner un mélange d'hydrocarbures dérivés du traitement d'un charbon en diminuant le teneur en hétéro atomes: soufre, azote, oxygène et en diminuant le poids moléculaire.

La charge à traiter répond aux analyses caractéristiques suivants:

5

$$d_4^{20} = 0,99$$

10

Distillation TBP

15

20

Analyse élémentaire

25

% volume

°C

5

202

10

210

50

266

90

360

95

388

C = 85,24%

H = 9 %

N = 0,8 %

S = 0,4 %

O = 4,56 %

30

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes:

- Pression partielle d'hydrogène = 120 bars

- $H_2/HC = 400/l$

- $VVH = 0,5 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{h}$

- $T = 370^\circ\text{C}$

35

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IX:

TABLEAU IX

40

45

50

55

ANALYSE ELEMENTAIRE DE L'EFFLUENT (en % poids)	CATALYSEUR SULFURE SUIVANT P_1	CATALYSEUR SULFURE SUIVANT P_2
C	87,0	86,5
H	12,5	13,5
S	0,015	0,01
N	0,22	0,10
O	0,20	0,13

dem 0,2 und 2-fachen der Schwefelmenge entsprechend der voll-ständigen Umformung der Oxide, die der Katalysator enthält (0,2 bis 2-fach der Wert QS/R), in Sulphide zu geben ; dann allmählich die Eintrittstemperatur in diese Zone auf einem Wert zwischen 300 und 340°C und um 30 bis 50°C oberhalb der vorher erreichten Temperatur T' erhöht ; und bei dieser neuen Temperatur T" das Einführen der Sulphurierungscharge derart fortsetzt, daß man auf den Katalysator eine Schwefelmenge zwischen dem 0,1 bis 3-fachen des Wertes QS/R gibt, man erneut die Temperatur um 20 bis 40°C gegenüber der Temperatur T" erhöht und man bei der so erhaltenen Temperatur T"' das Einführen der Sulphurierungscharge derart fortsetzt, daß eine Schwefelmenge zwischen dem 0,1 bis 3-fachen des Wertes QS/R eingeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sulphurierte Verbindung Dimethyldisulphid ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulphurierungsbehandlung des Katalysators anlaufen läßt, indem man die Sulphurierungscharge bei einer Temperatur benachbart 100°C zugibt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur T' benachbart 280°C und die Temperatur T" benachbart 320°C liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung, die bei einer Temperatur oberhalb 250°C und 300°C abläuft, die Sulphurierungscharge sich im Müssigen Zustand befindet, derart, daß sie über den Katalysator rieseln kann.

6. Anwendung des vorsulphurierten Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 5, um an der Kohlenwasserstoffbehandlungscharge wenigstens eine der Reaktionen durchzuführen die gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus der Hydrierung aromatischer Verbindungen, der Hydrodesulphurierung sulphurierter Verbindungen, der Hydrogenolyse stickstoffhaltiger und wasserstoffhaltiger Verbindungen sowie der Hydrobehandlung jeder aus Erdöl stammender oder auf einer Behandlung der Kohle beruhender Charge.

Claims

1. A process for the hydrotreatment of a hydrocarbon charge in the presence of at least one hydrotreatment catalyst containing :

a) an alumina or silica-alumina carrier, and
b) a pair of metals selected from the group consisting of nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-tungsten and cobalt-molybdenum pairs, process wherein, before being used, the hydrotreatment catalyst is presulfided by a sulfiding method consisting of placing the catalyst in the zone which will be subsequently used as hydrotreatment zone and to treat it with a sulfiding charge consisting of a mixture of at least one sulfur compound selected from the group consisting of carbon sulfide, mercaptans, thiophenic compounds, sulfides and disulfides, and a hydrocarbon charge, the process being characterized in that the sulfiding charge is free of olefinic and diolefinic unsaturated compounds and containing by weight at least 5 % of hydrocarbons of aromatic compounds, and in that during the sulfiding of the catalyst, the sulfiding charge is injected on the catalyst at an initial temperature between the ordinary temperature and 180° C, the temperature is progressively increased in said zone, which subsequently will be used as hydrotreatment zone, while simultaneously continuing the injection of the sulfiding charge until a temperature selected higher than 250° C and lower than 300° C is reached, and in that, in a first stage, the temperature is then maintained within said range 250° C - 300° C for a sufficient time to introduce on the catalyst a sulfur amount 0.2 to 2 times the sulfur amount corresponding to the complete conversion to sulfides of the oxides contained in the catalyst (0.2 to 2 times the value QS/R), in that the inlet temperature to said zone is then progressively increased to a temperature from 300 to 340° C, and from 30 to 50° C higher than the precedingly selected temperature T', and the introduction of the sulfiding charge is continued at said new temperature T" so as to introduce on the catalyst a sulfur amount from 0.1 to 3 times the value QS/R, and the temperature is raised again by 20 to 40° C above temperature T" and in that the introduction of the sulfiding charge is continued at the resulting temperature T"' so as to introduce a sulfur amount from 0.1 to 3 times the value QS/R.

2. A process according to claim 1, wherein the sulfur compound is dimethyl disulfide.

3. A process according to claim 1, wherein the sulfiding treatment of the catalyst is initiated by introducing the sulfiding charge at a temperature close to 100° C.

4. A process according to claim 1, wherein the temperature T' is close to 280° C and the temperature T" is close to 320° C.

5. A process according to claim 1, wherein, during the treatment which takes place at a temperature higher than 250° C and at 300° C, the said sulfiding charge is in the liquid state, so that it can trickle over the catalyst.

6. The use of the presulfided catalyst according to any of claims 1 to 5 for effecting, on a hydrotreatment

charge, at least one of the reactions selected from the group consisting of the hydrogenation of aromatic compounds, the hydrodesulfurization of sulfur-containing compounds, the hydrogenolysis of nitrogen- and oxygen-containing compounds and the hydrotreatment of any charge of petroleum origin or issued from the coal treatment.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55